

(100) 溶鉄の脱窒機構に関する基礎的研究

京都大学工学部 盛 利貞, 諸岡 明, 日本鋼管(株) 中川正義
日新製鋼(株) 中島義夫, 京都大学工学部 竹下博司

I. 緒 言 溶鉄からの脱窒機構についてはこれまで多くの報告があり, 気-液界面における2次反応が律速段階であるとする考え方が主流ではあるが, 実験の条件によっては1次と2次の混合律速であるとする説もある。本研究ではこれらを解明すべく, Ar による溶鉄からの脱窒速度に及ぼす Ar 流量, 温度および Q の影響について実験による検討を加え, さらに脱窒現象をモデル化した数値計算を行ない, 両者の結果を比較した。

II. 実験および計算方法 純鉄試料に Fe-O 母合金を所定量添加, 半浮揚状態で加熱溶解し, Ar 気流による脱窒を行ない, Ar ガス流量 (78~508 cc/min), 温度 (1590~1690°C) および溶解酸素濃度 (0.0014~0.059%) の影響を調べた。溶鉄からの脱窒機構を解析するために, この反応系を i) 窒素濃度の均一化が常に行なわれている溶鉄バルク層, ii) 溶鉄バルクと気-液界面にはさまれた溶鉄側拡散層, iii) 溶鉄窒素原子 N が吸着窒素原子 N^* になり, N^* がさらに吸着窒素分子 N_2^* となる反応および N_2^* が気体窒素分子 $N_2(g)$ となる反応が生じる気-液界面, iv) $N_2(g)$ がこの界面から気相バルクへ移行する気相側拡散層, および v) 気相中で常に新鮮な Ar ガスが流れている気相バルク等の領域に分け, 各領域における物質移動および反応速度式を立て, 各方程式に含まれるパラメータを適当に選んで律速段階を設定した種々のモデルについて, これらの領域における各点の窒素濃度の経時変化を計算した。

III. 実験および計算結果 実験によって得られた溶鉄バルク中の窒素濃度の時間変化を図1~図3に示した。これらはそれぞれ Ar 流量, 温度および酸素濃度の影響を示しているが, 本研究の場合 Ar 流量の影響は認められない。律速段階を変えたりあるいはその程度を変えた各モデルの計算結果を測定値と比較するため, 1次と2次の反応速度式から得られるつぎの形式の溶鉄バルク中の窒素濃度と時間との関係式: $\log[(N_0 - N_e)/(N - N_e)] = \alpha t$ および $\log[(N_0 - N_e)/(N - N_e)] + \log[(N + N_e)/(N_0 + N_e)] = \beta t$ を用いた。これらの関係式は界面化学反応の1次および2次速度式のみならず, それぞれ液相内拡散律速および気相内拡散律速の場合にも同じ形式で成立する。

IV. 考察および結言 測定値が2次の速度式に比較的によく一致するので, 各計算モデルのうち2次の速度式に近い挙動をするモデルを検討した結果, 気-液界面において $2N^* \rightarrow N_2^*$ の単独反応律速かあるいは $2N^* \rightarrow N_2^*$ および $N_2^* \rightarrow N_2(g)$ の混合律速であることが判明した。これらのモデルのうち $2N^* \rightarrow N_2^*$ の単独律速モデルの計算脱窒曲線を図1~図3に示した。計算結果によると図4に示したように界面反応律速の場合であっても液相内および気相内において常に濃度勾配をもった拡散境界が存在し, その厚さは液相内では温度および Q 濃度に依存するが 0.04~0.17 mm となり, 従来から認められている値に近い。一方, 気相中の拡散境界厚さはこれまでの推定値と比較して約10倍も大きい値が得られた。また, 本研究の結果から見ると, 厳密な意味での定常状態は認められず, 強いて探せば脱窒の極く末期に存在すると考えてよい。得られた反応速度定数は不破ら¹⁾による見掛け上の速度定数の約10倍になっている。これは本研究による速度定数が現在のところ実験のみでは求められていない素反応についての値であることによると考えられるが, この速度定数と Q との関係はまったく同じ傾向をもっている。また, 活性化エネルギーは 36.6 kcal/mol となり, 姉崎ら²⁾による値とよく一致した。

1) 不破, 萬谷, 篠原, 戸崎; 学振19要 8937 (1969.5月)

2) 姉崎, 清水, 盛; 鉄と鋼 57 (1971) No.7 pp1109~1122

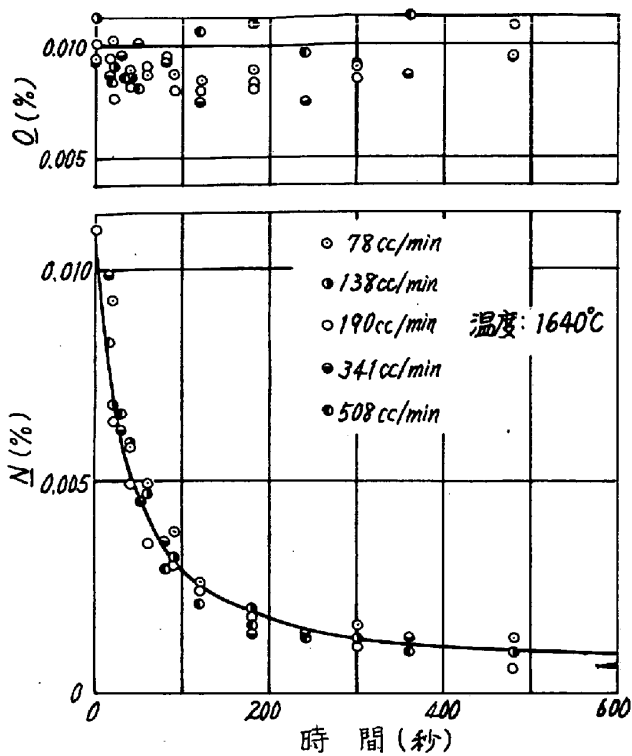


図1 脱窒に及ぼすAr流量の影響

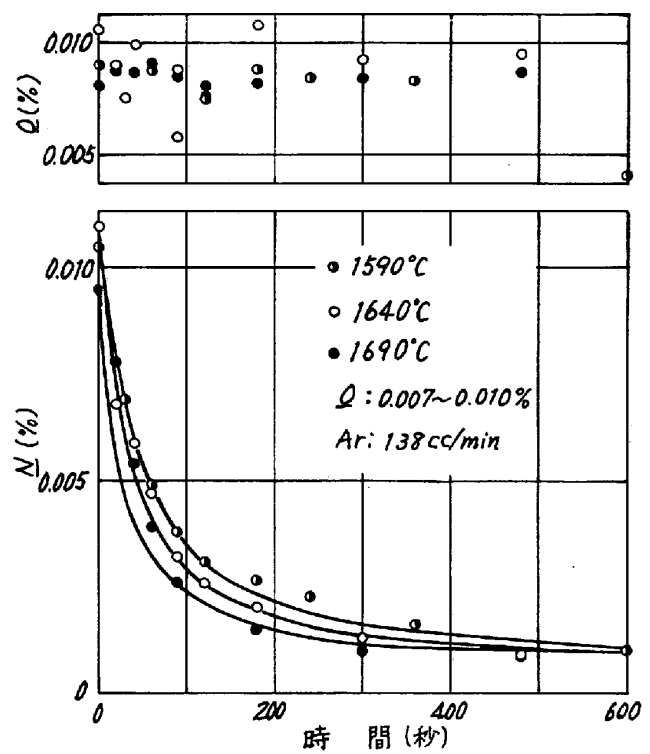


図2 脱窒に及ぼす温度の影響

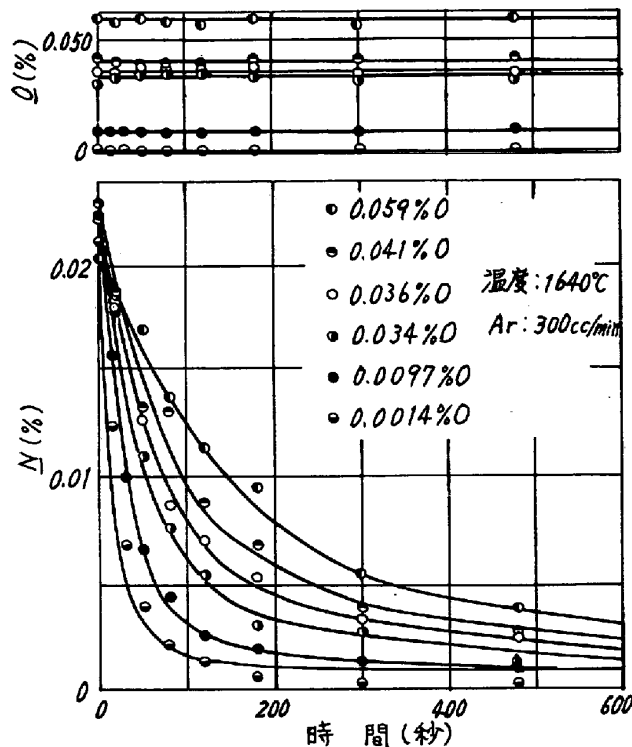


図3 脱窒に及ぼす酸素の影響

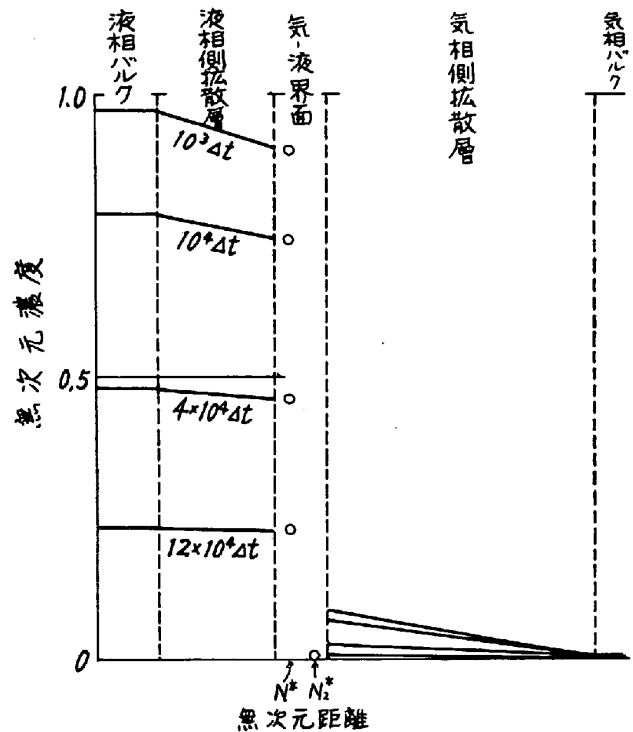


図4 各時間における窒素の濃度分布